

Difusión en un gas reticular

Matías Di Muro

CONICET



UNIVERSIDAD NACIONAL
de MAR DEL PLATA
.....

I F I M A R

Procesos de transporte

Energía



Conductividad térmica

Momento



Viscosidad

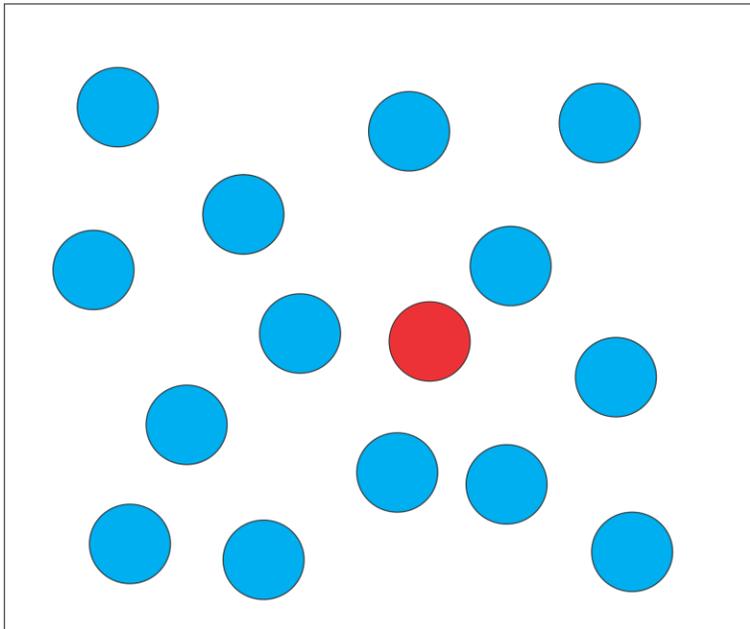
Masa



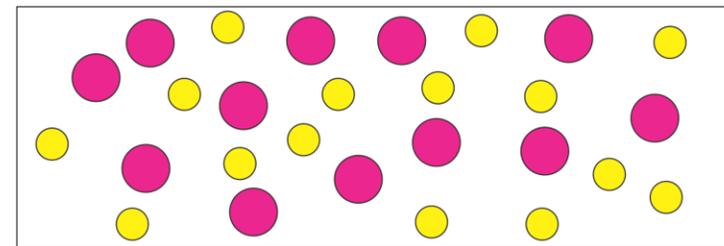
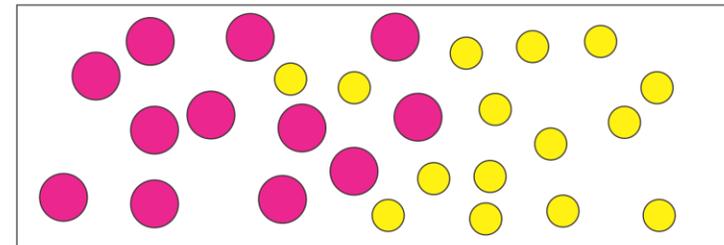
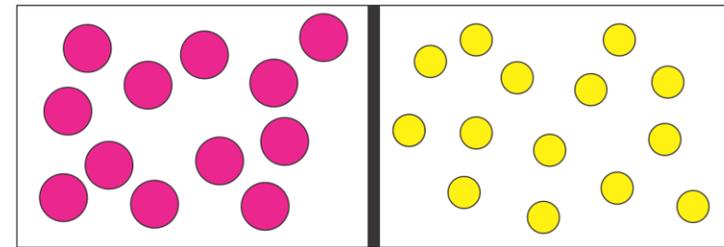
Difusión

Difusión

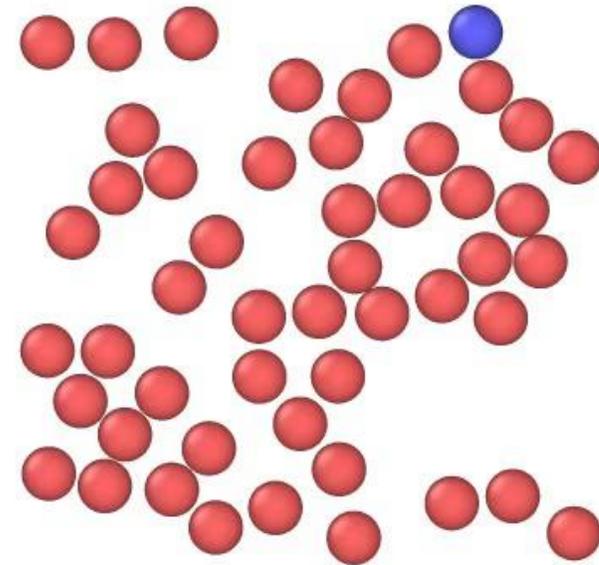
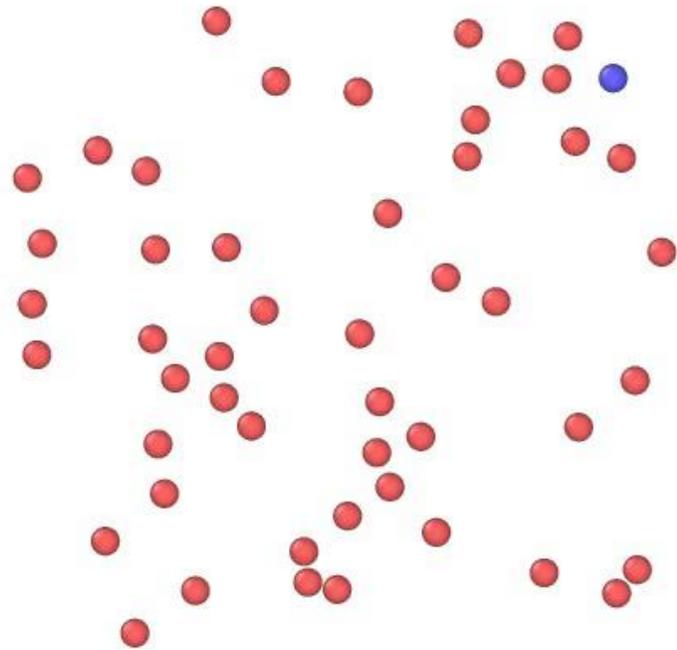
Auto-difusión o difusión de una partícula trazadora



Difusión colectiva

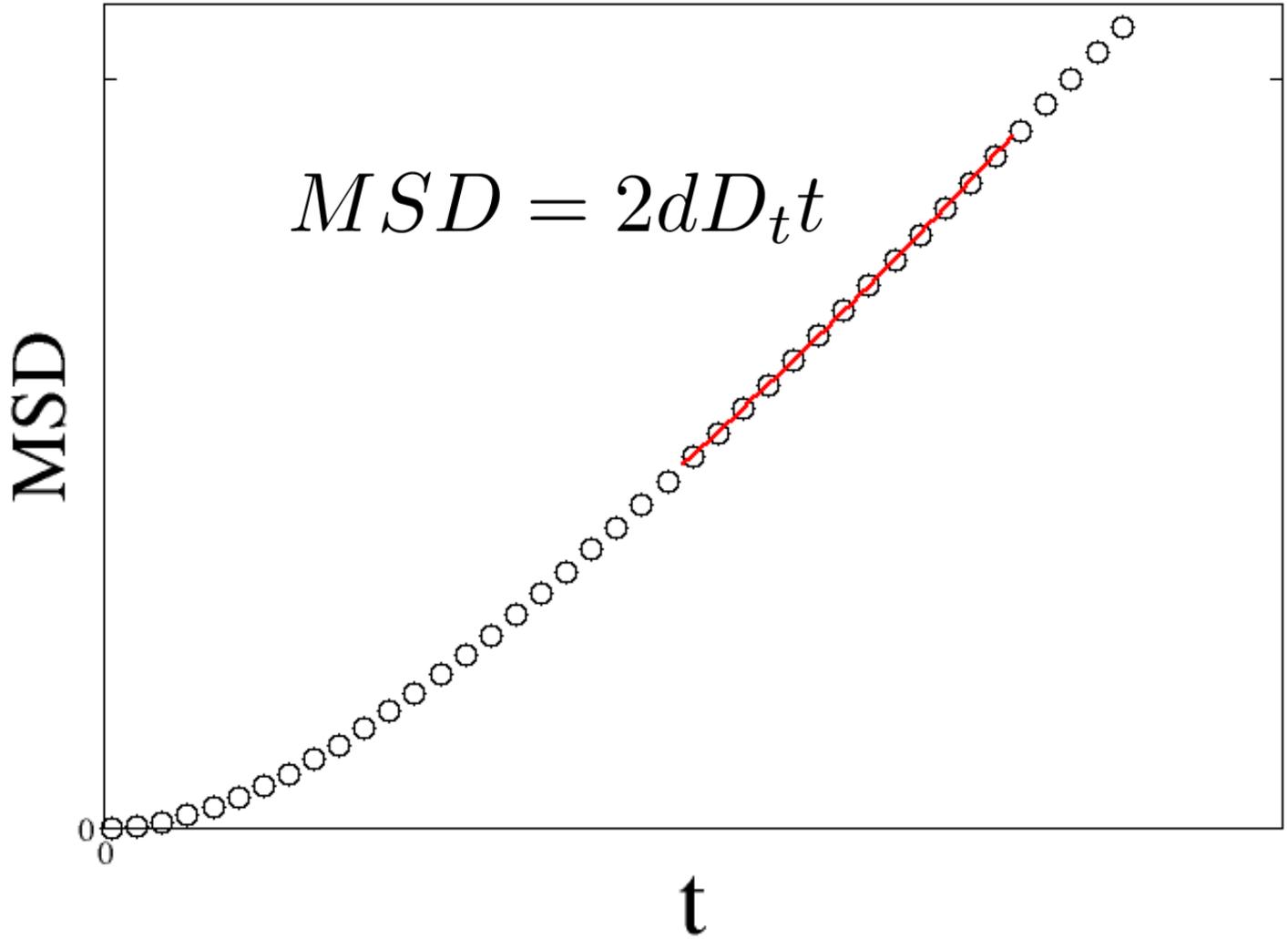


Auto-difusión



El coeficiente de auto difusión puede obtenerse calculando el desplazamiento cuadrático medio (MSD)

$$MSD = \langle (\mathbf{x}(t) - \mathbf{x}(0))^2 \rangle$$



Gas reticular

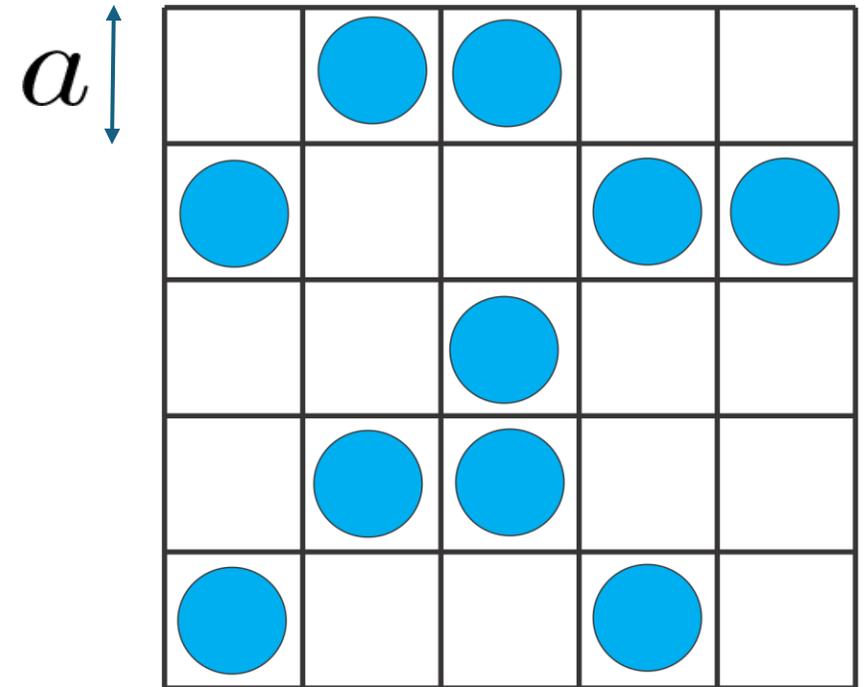
También llamado gas de red o Lattice Gas

- En una celda una partícula puede adoptar Ω estados microscópicos

- Definimos la densidad de una celda como $\rho = \frac{n}{\Omega}$

- Sólo se consideran interacciones entre partículas dentro de la celda

- Cada celda representa un sistema abierto conectado a reservorio de partículas (resto del retículo), el cual impone una temperatura T y un potencial químico μ



Nos enfocamos en el coeficiente de auto-difusión de campo medio D^{MF}

No se tienen en cuenta los efectos de memoria (correlación entre saltos consecutivos)

$$D^{MF} = W a^2$$

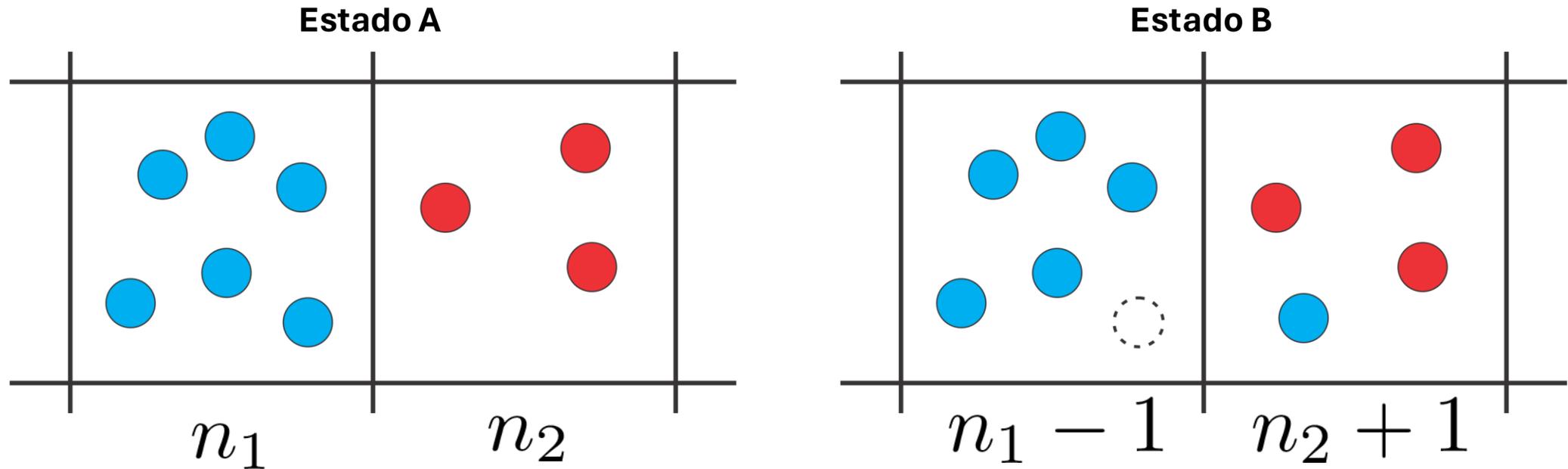
W Tasa de transición entre dos celdas consecutivas

Si se contemplan los efectos de memoria

$$D = f D^{MF}$$

f Factor de correlación

El objetivo es obtener una expresión para la tasa de transición W



Condición de balance detallado $P_A W_{A \rightarrow B} = P_B W_{B \rightarrow A}$

Función de partición de una celda $Z_n = \sum_{\omega} e^{-\beta E_{\omega}} = \frac{\Omega^n}{n!} e^{-\beta \phi_n}$ ϕ_n Energía configuracional

Fórmula de inserción de Widom

$$e^{-\beta\mu_{ex}} = \langle e^{-\beta\Delta\phi_n} \rangle$$

Potencial químico

$$\mu = \mu_{ideal} + \mu_{ex} \longrightarrow \text{Potencial químico de **exceso**}$$

Energía necesaria para insertar una partícula al sistema

$$\Delta\phi_n = \phi_{n+1} - \phi_n$$

$$W_{n_1, n_2} = \nu \frac{e^{-\beta \mu_{ex, n_1} / 2}}{\sqrt{\Gamma_{n_1}}} \frac{e^{\beta \mu_{ex, n_2} / 2}}{\sqrt{\Gamma_{n_2}}}$$

Γ Factor termodinámico

$$\Gamma = \beta \frac{\partial \mu}{\partial \ln \rho}$$

$$\langle \Delta n^2 \rangle = \frac{\langle n \rangle}{\Gamma}$$

Está asociado con las fluctuaciones del número de partículas
Y también con el coeficiente de compresibilidad isotérmica

$$\frac{1}{\Gamma} = \frac{\rho}{\beta} \chi_T$$

$$\chi_T = - \frac{1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial P} \right|_T$$

$$W_{n_1, n_2} = \nu \frac{e^{-\beta \mu_{ex, n_1} / 2}}{\sqrt{\Gamma_{n_1}}} \frac{e^{\beta \mu_{ex, n_2} / 2}}{\sqrt{\Gamma_{n_2}}}$$

Efectos microscópicos

Efectos macroscópicos

Difusión colectiva

$$J = -D_c \frac{\partial c}{\partial x}$$

Primera Ley de Fick

Los coeficientes de auto-difusión y de difusión colectiva están relacionados a través de la ecuación de Darken

$$D^{MF} = \frac{D_c}{\Gamma}$$

Usando la expresión para la tasa de transición, calculamos la corriente

$$J = n_1 W_{n_1, n_2} - n_2 W_{n_2, n_1} \longrightarrow D_c = \nu a^2$$

$n_1 \approx n_2 \approx \langle n \rangle$

En equilibrio

$$D^{MF} = W a^2 \quad W = \frac{\nu}{\Gamma} \longrightarrow D^{MF} = \frac{\nu a^2}{\Gamma}$$

Resultados de simulaciones numéricas

Interacción de tipo Soft-core (fermiónica)

Cada celda admite un máximo de Ω partículas

Gran función de partición

$$Q = (1 + e^{\beta\mu})^{\Omega}$$

Potencial químico de exceso

$$\mu_{ex} = -\frac{1}{\beta} \ln(1 - \rho)$$

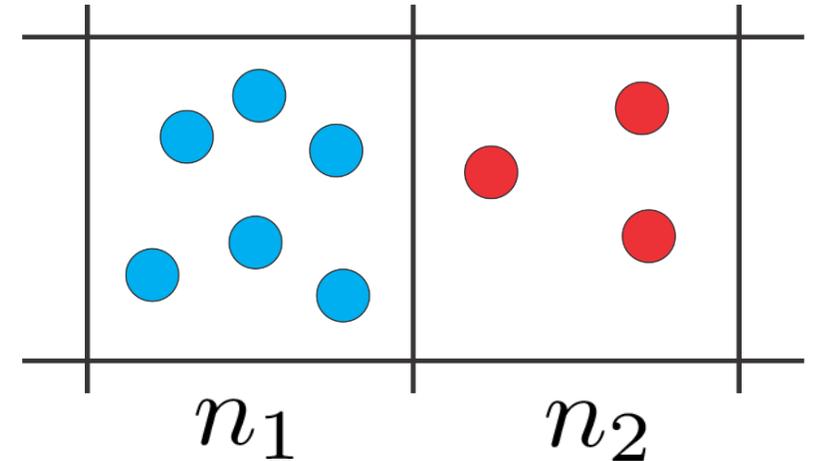
Factor termodinámico

$$\Gamma = \frac{1}{1 - \rho}$$

Tasa de transición

$$W_{n_1, n_2} = \nu(1 - \rho_2)$$

$$\rho_2 = \frac{n_2}{\Omega}$$



Interacción efectiva de Bosones

Gran función de partición

$$Q = \left(\frac{1}{1 - e^{\beta\mu}} \right)^{\Omega}$$

Interacción atractiva

Potencial químico de exceso

$$\mu_{ex} = -\frac{1}{\beta} \ln(1 + \rho)$$

Factor termodinámico

$$\Gamma = \frac{1}{1 + \rho}$$

Tasa de transición

$$W_{n_1, n_2} = \nu(1 + \rho_2)$$

Resultados en 2D

$$\Omega = 100$$

Interacción Soft-Core

$$D^{MF} = \nu a^2 (1 - \rho)$$

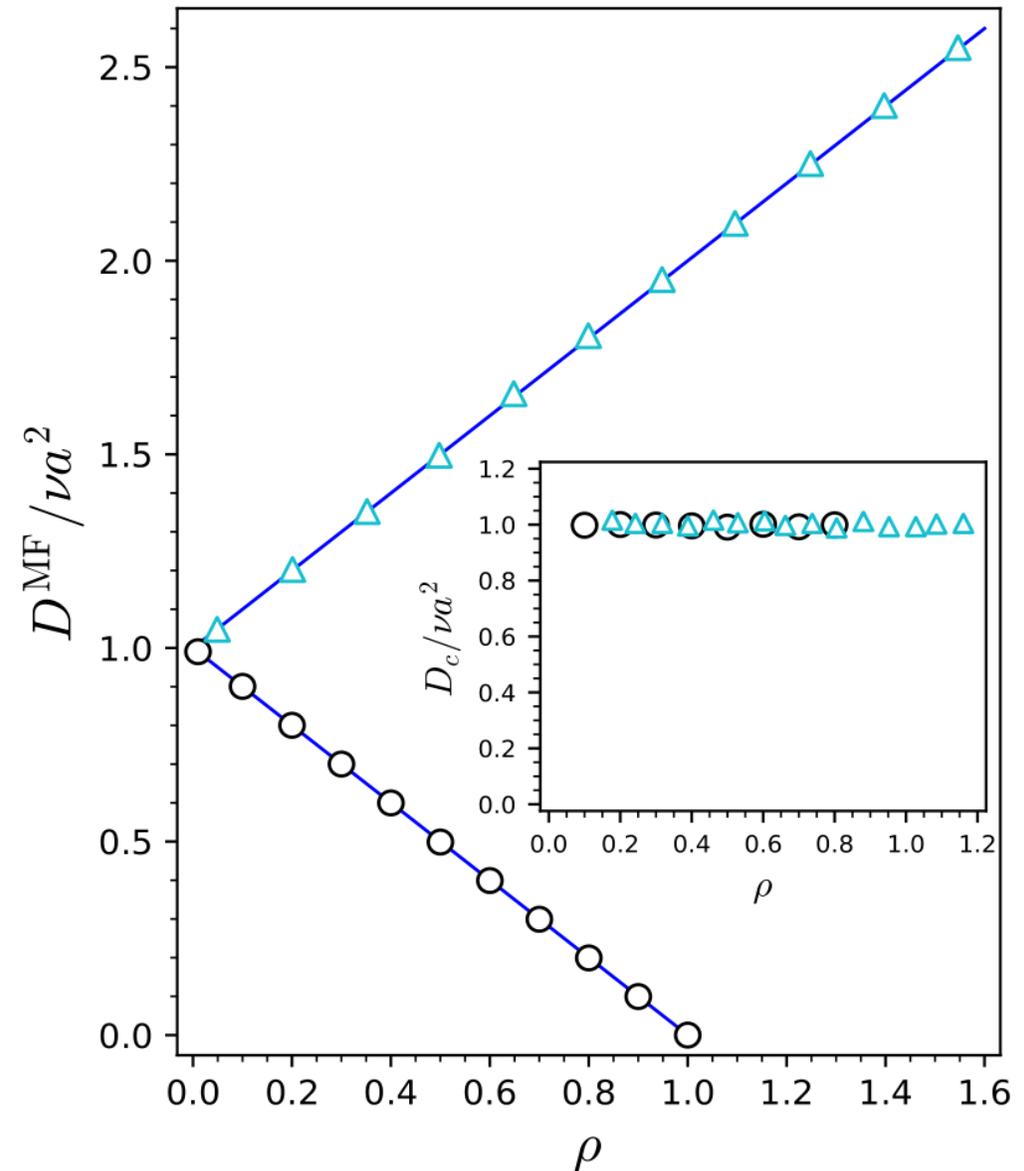
Interacción bosónica

$$D^{MF} = \nu a^2 (1 + \rho)$$

$$\nu = \frac{1}{4}$$

Se utilizó esta probabilidad de salto

Datos de bosones fueron tomados de



A continuación experimentamos con un nuevo tipo de interacción, en la cual imponemos un potencial químico de exceso

$$\beta\mu_{ex} = \rho^k$$

↙

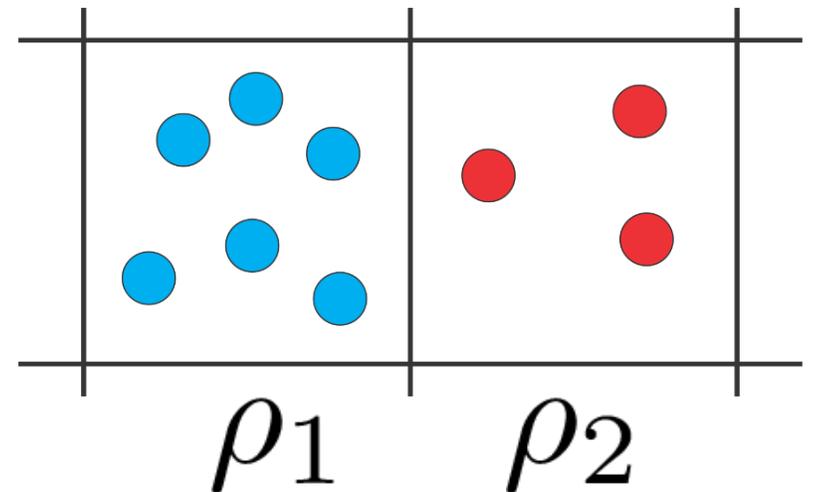
$$\Gamma = 1 + k\rho^k$$

Factor termodinámico

Tasa de transición

$$W_{n_1, n_2} = \nu \frac{e^{(\rho_1^k - \rho_2^k)/2}}{\sqrt{(1 + k\rho_1^k)(1 + k\rho_2^k)}}$$

Depende del sitio de origen y del sitio de destino



Resutados en 2D

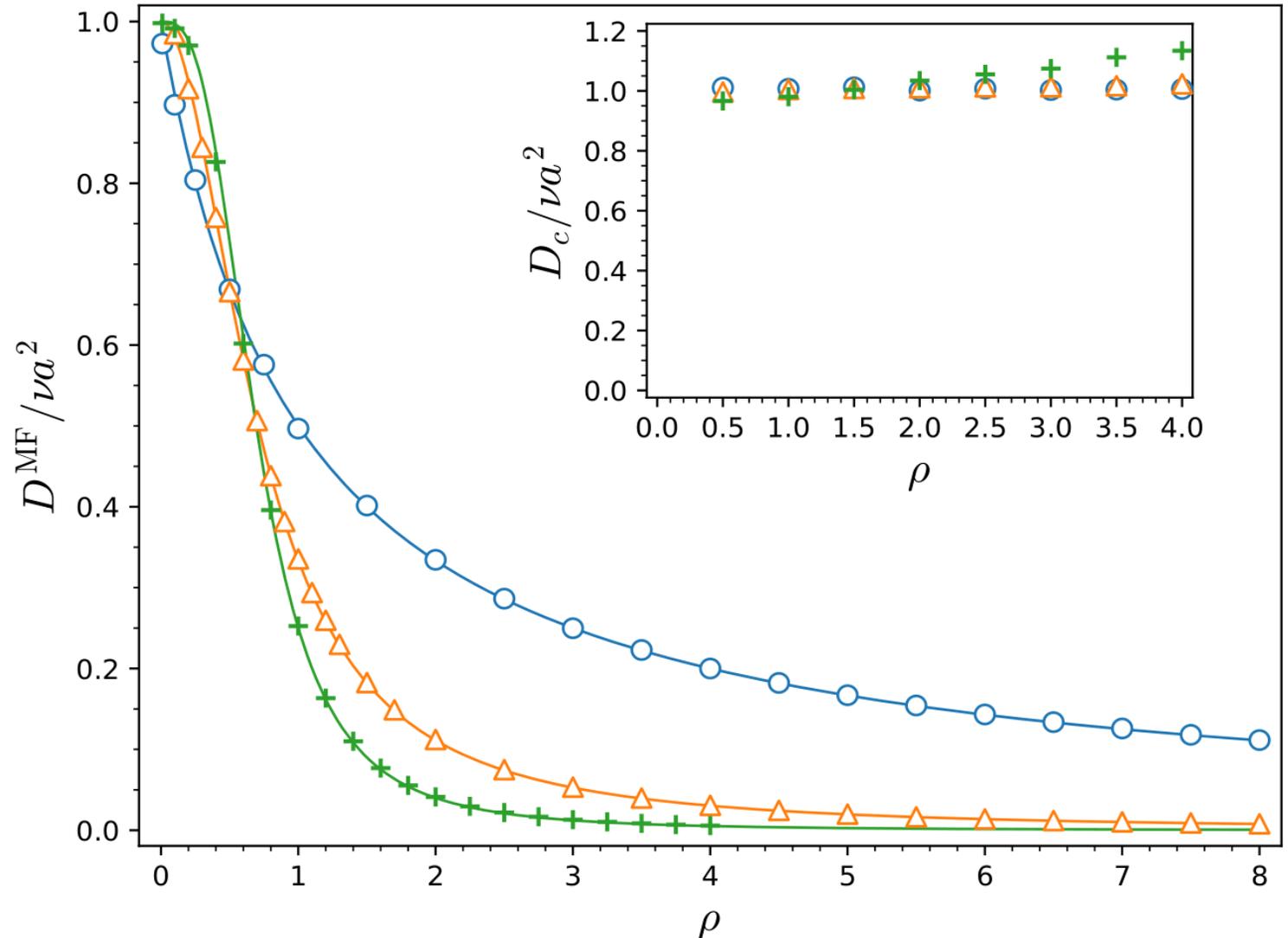
$$\Omega = 100$$

$$D^{MF} = \frac{\nu a^2}{1 + k\rho^k}$$

○ $k = 1$

△ $k = 2$

+ $k = 3$



Conclusiones

- ★ Estudiamos el proceso de difusión en un gas reticular, en el cual cada celda es considerada como un sistema termodinámico abierto.
- ★ Encontramos una expresión para la tasa de transición entre dos celdas contiguas. Esta expresión es el producto de un término puramente termodinámico y otro que tiene en cuenta los efectos microscópicos del sustrato.

Conclusiones

- ★ A través de simulaciones de Monte Carlo, verificamos los resultados de la auto-difusividad en el régimen de campo medio, para distintas interacciones.
- ★ Verificamos la ecuación de Darken, que relaciona a coeficiente de auto-difusión de campo medio con el coeficiente de difusión colectiva.

Limitaciones del modelo

- ★ El modelo no tiene en cuenta los efectos de memoria (correlaciones entre saltos consecutivos)
- ★ Los resultados dejan de ser válidos si hay transición de fase (el factor termodinámico diverge)

Este trabajo fue publicado en

M. A. Di Muro, M. Hoyuelos, Application of the Widom insertion formula to transition rates in a lattice, Phys. Rev. E **104**, 044104 (2021)

Gracias